

010683998

WPI Acc No: 1996-180954/199619

XRAM Acc No: C96-057127

XRPX Acc No: N96-152068

Image forming method giving high gloss image of good quality and  
water-fastness - using ink jet recording with compsn. of recording medium  
and surface tension of inks optimised

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: HIROSE M; KATAYAMA M; SAKAKI M; SUZUKI E

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 705704	A2	19960410	EP 95115804	A	19951006	199619 B
EP 705704	A3	19961211	EP 95115804	A	19951006	199707
JP 9099628	A	19970415	JP 95243033	A	19950921	199725
EP 705704	B1	20000712	EP 95115804	A	19951006	200036
DE 69517901	E	20000817	DE 617901	A	19951006	200047
			EP 95115804	A	19951006	
US 6174056	B1	20010116	US 95539267	A	19951004	200106

Priority Applications (No Type Date): JP 95243033 A 19950921; JP 94244006 A  
19941007; JP 95197542 A 19950802

Cited Patents: No-SR.Pub; 3.Jnl.Ref; EP 461939; EP 487350; EP 529308; EP  
588241; JP 60197778; JP 63139964; JP 63265680; US 5320898

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 705704	A2	E	18	B41J-002/175	
-----------	----	---	----	--------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

EP 705704	A3			B41J-002/175	
-----------	----	--	--	--------------	--

JP 9099628	A		11	B41M-005/00	
------------	---	--	----	-------------	--

EP 705704	B1	E		B41J-002/175	
-----------	----	---	--	--------------	--

Designated States (Regional): DE FR GB IT

DE 69517901	E			B41J-002/175	Based on patent EP 705704
-------------	---	--	--	--------------	---------------------------

US 6174056	B1			G01D-011/00	
------------	----	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): EP 705704 A

In an image forming method, droplets of cyan, magenta and yellow  
inks are jetted onto a medium in accordance with recording signals.

The novelty of the method comprises: (1) using a medium having a  
base (I) coated with a layer (II) which is porous and which comprises a  
pigment, a binder and a cationic material and having has a surface  
gloss; and (2) using colour inks having a surface tension of 25-40  
(30-40) dyne/cm (at 25 deg.C).

ADVANTAGE - A high gloss image is obtd. The image is also of high  
density and high resolution and has good water-fastness.



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-99628

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B E
B 4 1 J 2/01			C 0 9 D 11/00	P S Z
2/21			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
C 0 9 D 11/00	P S Z			1 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 11 頁)				

(21) 出願番号	特願平7-243033	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月21日	(72) 発明者	坂木 守 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-244006	(72) 発明者	広瀬 みふね 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)10月7日	(72) 発明者	鈴木 鋭一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 丸島 儀一
(31) 優先権主張番号	特願平7-197542	最終頁に続く	
(32) 優先日	平7(1995)8月2日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 濃度が高く、高解像度で高光沢性を有する画像が得られる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 表面張力が25~40dyne/cmのカラーインクを、顔料、バインダー、カチオン性物質を含む多孔質構造の光沢性記録媒体に付与することを特徴とする画像形成方法。

【請求項1】 シアン、マゼンタ及びイエローの各カラーインクの水滴を記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスから吐出させ、記録媒体に付着させて画像形成を行う方法において、顔料、バインダー及びカチオン性物質を含む多孔質構造であって、かつ表面光沢を有する被覆層を基材上に備えた記録媒体と、表面張力が25~40 dyne/cmの範囲にあるカラーインクを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 記録媒体表面の75°鏡面光沢度が45%以上である請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 顔料が、シリカ及び塩基性炭酸マグネシウムから選択される請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項4】 基材が紙である請求項1乃至3に記載の画像形成方法。

【請求項5】 カチオン性物質がカチオン性樹脂である請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項6】 カチオン性物質が、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、キトサン及びそれらの塩から選択される請求項5に記載の画像形成方法。

【請求項7】 記録媒体の被覆層が上層と下層からなり、上層が光沢を有し、下層が顔料、バインダー及びカチオン性物質を含む多孔質構造を有する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項8】 被覆層の上層が、アクリル系重合体ラテックス、共役ジエン系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系重合体ラテックスから選択される少なくとも1種である請求項7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 顔料とバインダーの配合比が重量基準で10/1~1/2の範囲にある請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項10】 顔料とバインダーの配合比が重量基準で5/1~1/1の範囲にある請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 カチオン性物質の含有量が、被覆層中に0.1~30重量%の範囲にある請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項12】 カラーインクの表面張力が、30~40 dyne/cmの範囲にある請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項13】 更に、表面張力が25~55 dyne/cmの範囲にあるブラックインクを使用する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項14】 インクの液媒体成分が、水及び水混和性グリコール類又はグリコールエーテル類を主体に組成されている請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項15】 インクの色素が、直接染料、酸性染料から選択される請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項16】 少なくとも各色のインクを吐出するオリフィスを1色当たり2つ以上有し、略同時に同色のイ

ンクを吐出する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項17】 少なくとも3 KHz以上の周波数で各色のインク滴を吐出する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項18】 5 KHz~20 KHzの範囲の周波数で各色のインク滴を吐出する請求項1もしくは13に記載の画像形成方法。

【請求項19】 少なくとも各色のインクの最大記録密度が6 nl/mm<sup>2</sup>以上である請求項1もしくは13に記載の画像形成方法。

【請求項20】 各色のインクの最大記録密度が7 nl/mm<sup>2</sup>~20 nl/mm<sup>2</sup>の範囲にある請求項1もしくは13に記載の画像形成方法。

【請求項21】 インクの吐出を熱エネルギーの作用により行う請求項1もしくは13に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は濃度が高く、且つ高解像度である画像を提供可能な画像形成方法に関し、特に、表面光沢性に優れた記録画像を提供するのに適した画像形成方法に関する。また、更に、耐水性に優れた記録画像を提供するのに適した画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来インクジェット記録方法を用いて画像を形成する記録媒体としては、特公平3-26665号公報に記載されている様に、基紙上に微粉シリカとポリビニルアルコールのような水溶性バインダーを含む塗工層を設けた記録紙や、特公平5-36237号公報に記載されている様に、合成紙等の不透明基材上に水溶性樹脂を主体とする皮膜を形成した光沢紙が用いられてきた。また、特開昭63-265680号公報には、シリカとバインダーを主体とする塗工層をキヤスト法により設けたインクジェット記録用のキヤストコート紙が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、記録の高速化、多色化などインクジェット記録装置の性能の向上に伴い、インクジェット用記録媒体に対しても、より高度で広範な特性が要求されている。即ち、

- (1) インクの吸収能力が高く、インクの乾燥がはやいこと
- (2) ドットの光学濃度が高く、ドット周辺がぼけないこと
- (3) ドット形状が真円に近く、その周辺が滑らかであること
- (4) ベタ印字部に、濃淡ムラがなく、均一性に優れていること
- (5) 異色のインクが隣り合って印字されても、境界が鮮明であり、にじみを発生しないこと

(6) 画像の耐水性、耐光性等が良好であり、画像が長期保存に安定で変質しないことが挙げられる。

【0004】また、インクジェット記録方法を用いて、表面に高光沢を有する画像を形成することに対する要求もあり、表面光沢を有する記録シート（光沢紙）も必要とされている。

【0005】特公平3-26665号公報に記載のコート紙は、表面がマット調であり、光沢がない。一方で、特公平5-36237号公報に記載の光沢紙は高光沢、高濃度の画像が形成可能である。しかしながら、表面が親水性の樹脂被膜であるために、表面に付着したインクの乾燥、定着が遅く、印字部がいつまでもべたついて、連続記録に支障がある。また、インクの吸収速度が遅いため、ベタ印字部に濃淡ムラを発生したり、インク受容層が水溶性であるために、画像の耐水性に欠けるといった問題点がある。

【0006】特開昭63-265680号公報に記載のインクジェット用のキヤストコート紙は、インクの乾燥、定着性の面では良好であるが、画像の耐水性、異色の境界部における滲み（以下、境界滲みという）、ベタ部の均一性の面で問題がある。

【0007】特に、表面光沢性を有する記録シートを用いた画像形成方法において顕著な問題である、ベタ均一性の不良、境界滲みの問題に関して、従来、記録シートの方から改良する試みは成されてきたが十分な記録シートは得られておらず、また、インク、記録シートの双方の面からのこれらの問題を解決するための検討は、ほとんどなされていない。

【0008】そこで本発明の目的は、上記した諸要求特性をバランス良く同時に満足する画像形成方法を提供することであり、特に、濃度が高く、高解像度、高光沢な記録画像を形成する画像形成方法を提供することである。また、境界滲みや、ベタ部の不均一といった問題を発生しないピクトリアルで高品位な、画像を形成するのに適した画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的は以下の本発明によって達成される。

【0010】即ち本発明は、シアン、マゼンタ及びイエローの各カラーインクの小滴を記録信号に従って記録ヘッドのオリフィスから吐出させ、記録媒体に付着させて画像形成を行う方法において、顔料、バインダー及びカチオン性物質を含む多孔質構造であって、表面光沢を有する被覆層を基材上に備えた記録媒体と、表面張力が25~40 dyne/cmの範囲にあるカラーインクを用いることを特徴とする画像形成方法である。

【0011】本発明は、記録媒体表面の75°鏡面光沢度が45%以上であり、顔料が、シリカ及び塩基性炭酸マグネシウムから選択され、基材が紙であり、カチオン

性物質がカチオン性樹脂であり、カチオン性物質が、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン及びキトサン及びそれらの塩から選択されることを含む。

【0012】また本発明は、記録媒体の被覆層が上層と下層からなり、上層が光沢を有し、下層が顔料、バインダー及びカチオン性物質を含む多孔質構造を有し、被覆層の上層が、アクリル系重合体ラテックス、共役ジエン系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系重合体ラテックスから選択される少なくとも1種を含むことを含む。

【0013】本発明は、顔料とバインダーの配合比が重量基準で10/1~1/2の範囲、より好ましくは5/1~1/1の範囲にあり、カチオン性物質の含有量が、被覆層中に0.1~30重量%の範囲にあり、カラーインクの表面張力が、30~40 dyne/cmの範囲にあることを含む。

【0014】本発明は、更に表面張力が、25~55 dyne/cmの範囲にあるブラックインクを使用し、インクの液媒体成分が、水及び水混和性グリコール類又はグリコールエーテル類を主体に組成されており、インクの色素が、直接染料、酸性染料から選択されることを含む。

【0015】少なくとも各色のインクを吐出するオリフィスを1色当たり2つ以上有し、同時に同色のインク滴を2滴以上吐出させることにより画像形成を行い、少なくとも3 KHz以上の周波数で、好ましくは5 KHz~20 KHzの範囲の周波数で各色のインク滴を吐出し、少なくとも各色のインクの最大記録密度が6 nl/mm<sup>2</sup>以上、好ましくは7 nl/mm<sup>2</sup>~20 nl/mm<sup>2</sup>の範囲にあり、インクの吐出を熱エネルギー的作用により行うことを含む。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明者等は、インクジェット記録方法を用いた銀塩写真に匹敵するような表面に高光沢を有する画像の形成方法について検討を行う中で、前記の要求性能を満足する画像を形成するためには、以下の構成が重要であることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

(i) 記録媒体のインク受容層が、顔料とバインダーを主体としてなる多孔質構造であり、且つ、特定の表面光沢度を有していること。

(ii) インク受容層が、染料の定着剤としてのカチオン性物質を含むこと。

(iii) 記録媒体表面とインクとが適度な濡れ性を持つように調整すること。

【0017】(i)は、高画像濃度、高光沢度、高速インク定着を達成するために、必須の構成である。また、特公平5-36237号公報のタイプの光沢紙と比較すると、記録媒体自体のインク吸収性が高いため、ベタ均一性、境界にじみ等の画像品位も向上する効果がある。

それでも、記録密度が高くなると、画像品位の面では、まだ不十分である。(ii)は、画像の耐水性を向上させるために必須の構成であるが、(i)の構成と(ii)を組み合わせると、記録媒体のインク吸収性が低下し、画像品位を低下させる傾向にある。(iii)は、残る画像品位の問題を解消するために、必須の構成である。

【0018】本発明者らが知見するところによれば、ベタ均一性や境界にじみの問題は、記録媒体のインク吸収性の不足による問題であるだけでなく、記録シートに付着したインクと記録シート表面との濡れ性にも関わる問題である。即ち、高密度記録におけるベタ印字、あるいはそれに近い記録のなされている部分では、インクの記録シート表面に対する濡れ性が不十分であると、インク滴が記録シート表面に着弾する位置の微少なズレなどが原因となり、シート表面で隣り合った画素の未定着のインク滴同士が、数個乃至数十個の単位で不規則につながった形で集合し孤立した状態となり、マクロ的にみると記録部の濃淡ムラとなってみえる現象が起こる。逆に、濡れ性が良好な場合には、未定着のインク滴のほぼ全てが均一につながり集合状態となるため、記録部は濃淡ムラを発生せず均一な状態に見える。ところが一方で、濡れ性が良すぎる場合には、これが異なる色のインクで記録された境界部分で起こるため、色混じりを発生し、境界が不鮮明となる境界にじみの問題が起こる。以上のように、これらの問題は、記録媒体側だけの改良を進めても十分な解決策が得られにくい問題であることがわかった。

【0019】また、本発明で言う表面光沢性記録媒体とは、少なくとも一方の面の75度鏡面光沢が45%以上のものである。ここで言う、75度鏡面光沢とは、JIS-Z-8741に基づいて測定される値である。

【0020】また、銀塩写真並みの表面光沢を有する画像を形成する場合には、75度鏡面光沢は65%以上であることが望ましく、更に、20度鏡面光沢が20%以上、より好ましくは30%以上であることが必要である。

【0021】次に、好ましい実施態様の一例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【0022】本発明で使用する記録媒体は、基材及び基材上に設けられた塗工層よりなることを第1の特徴としており、塗工層は、主として顔料及びバインダーを主体として構成される。

【0023】顔料の例としては、シリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、タルク、クレイ、ハオドロタルサイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機顔料、及びポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、などのプラスチックピグメントなどが挙げられる。高濃度、高解像度の画像を形成するには、上記のうち、シリカ、塩基

性炭酸マグネシウムの群のうちの1つ以上を含むことが好ましい。

【0024】バインダーとしては、ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、アクリル樹脂、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性樹脂や、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、カルボキシル変性等の共役ジエン系共重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系共重合体などのビニル系共重合体ラテックスなどを挙げることができ、これらは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記のバインダーのうち、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、アクリル系重合体ラテックス、共役ジエン系共重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系共重合体を用いることが、画像濃度、インク吸収性と光沢度を両立させる点で好ましい。

【0025】また、本発明においては、塗工層が、さらに必要に応じて、メラミン樹脂、グリオキザール、イソシアネート等の架橋剤や、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、分散剤、粘度調整剤、PH調整剤、防カビ剤、可塑剤などを含んでもよい。

【0026】顔料とバインダーとの好ましい比率は、重量比で、10/1~1/2、より好ましくは5/1~1/1の範囲である。顔料の量が上記範囲よりも多いと塗工層の強度が低くなり、逆にバインダーの量が多すぎるとインク吸収性が低下し、ビーディング、境界滲みが発生しやすい。

【0027】本発明においては、更に、塗工層が、染料の定着剤としてのカチオン物質を含有する。これらのカチオン物質としては、例えば、ポリアリルアミン及びその塩（例えば塩酸塩）、ポリアミンスルホン及びその塩（例えば塩酸塩）、ポリビニルアミン及びその塩（例えば塩酸塩）、キトサン及びその塩（例えば酢酸塩）等を挙げることができる。また、カチオン性基を有する以下に例示するモノマーの単独、又は他の単量体との共重合体；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、メチルエチルアミノエチルアクリレート、メチルエチルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノスチレン、ジエチルアミノスチレン、メチルエチルアミノスチレン、及びその4級化合物等、側鎖に1~3級アミン乃至4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独、又は他の単量体との共重合体等も使用可能であり、また、前記のバインダー樹脂の一部をカチオン化してもよい。具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアクリレート4級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノ

メチルアクリルアミド4級塩との共重合体等を挙げることができる。もちろんこれらの化合物に限定されないことは言うまでもない。さらに、上述した高分子物質及びカチオン性高分子物質は水溶性であれば申し分ないが、ラテックスやエマルジョンの様な分散体であってもかまわない。上記カチオン性物質の中でもとりわけ、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、キトサン及びそれらの塩を用いることが、画像に耐水性を付与することができるので好ましい。

【0028】カチオン性物質の含有量は、インク受容層中に0.1〜30重量%、より好ましくは2〜20重量%の範囲である。

【0029】基材は、LBKP、NBKP等に代表される化学パルプ、サイズ剤及び填料を主体とし、その他の抄紙助剤を必要に応じて用い、常法により抄紙されたものが使用可能である。使用されるパルプ材としては、機械パルプや古紙再生パルプを併用しても良く、また、これらを主体とするものであってもよい。サイズ剤としては、ロジンサイズ、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、石油樹脂系サイズ、エピクロロヒドリン、アクリルアミド等が挙げられる。填料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、二酸化チタン等が挙げられる。また、ポリエチレンテレフタレート、ジアセテート、トリアセテート、セロハン、セルロイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリビニルクロライド、ポリビニルピクリンクロライド、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの透明あるいは不透明のプラスチックからなるフィルムもしくは板などを使用することができる。

【0030】本発明で使用する記録媒体を作成するに当たっては、まず前記被覆層形成用組成物を、必要により他の添加剤と共に、水あるいはアルコール、または他の適当な有機溶媒に溶解、または分散し、塗工液を調整する。塗工液は、基材上に前記の材料を用いて、1層もしくは2層以上設けられる。

【0031】得られた塗工液を、例えば、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、ゲートロールコート法、バーコート法、サイズプレス法、スプレーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法などにより基材表面に塗工する。複数の塗工層を設ける場合には、第1層を、上記の方法で塗工した後、常法により乾燥した後に第1層上に上記の塗工液を塗布する。

【0032】本発明においては、このようにして塗工液を基材表面に塗工した後、前述の塗工層構成材料を用いて上層（最表層）を光沢仕上げし、所望の塗工層を設けるのが好ましい。

【0033】光沢仕上げする方法としては、キャストコート法の他に、塗工液を上記の方法で塗工・乾燥した後、スーパーカレンダーやグロスカレンダー等を用いる

方法が挙げられる。光沢度に優れ、且つインク吸収性等のインクジェット記録適性に優れる記録媒体を形成するためには、キャストコート法が最も適している。

【0034】塗工量は、乾燥重量で3〜40 g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。キャスト法としては、例えば、鏡面を有する加熱仕上げ面に、湿潤塗工層を圧着して光沢仕上げを行うウェットキャスト法、湿潤塗工層を一旦乾燥した後、再湿潤により可塑性して鏡面を有する加熱仕上げ面に圧着して光沢仕上げを行うリウェットキャスト法、湿潤塗工面をゲル状態にして鏡面を有する加熱仕上げ面に圧着するゲルキャスト法などを用いることができる。

【0035】キャスト法を用いる場合、下層を前述した顔料、バインダー、カチオン性物質で構成し、上層をアクリル系重合体ラテックス、共役ジエン系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル系重合体ラテックスから選択されるラテックスを用いて多孔質構造とすることがインク吸収性等の観点から好ましい。

【0036】本発明の画像形成方法の第2の特徴は、表面張力が25〜40 dyne/cm、好ましくは30〜40 dyne/cmの範囲にあるカラーインク（イエロー、マゼンタ、シアン）を用いて、上記した記録媒体に記録を行うことにある。この表面張力が40 dyne/cmを超えたカラーインクを用いた場合には、本発明の記録媒体を用いたとしてもビーディングが顕著に発生する。また、表面張力が25 dyne/cm未満であるとビーディングの発生のない画像は得られるものの、境界滲みが発生する。

【0037】ブラックインクに関してはこの限りではなく、その表面張力は25〜55 dyne/cmの範囲にあるものを要求性能に応じて使用することができる。

【0038】尚、本発明で言う表面張力は25℃において測定された値である。

【0039】本発明に使用するインクは、像を形成するための色素と該色素を溶解または分解するための液媒体を必須成分とし、必要に応じて各種の分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、比抵抗調整剤、pH調整剤、防カビ剤、色素の溶解（あるいは分散）安定化剤等を添加し調整される。

【0040】インクに使用する色素としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素、分散染料、油性染料、各種顔料等が挙げられるが、この中でも直接染料、酸性染料を用いることが、画像の発色性、耐光性の点で好ましい。

【0041】このような色素の含有量は、液媒体成分の種類、インクに要求される特性等に依存して決定されるが、インク中において約0.1〜20重量%、好ましくは1〜10重量%の割合で使用される。

【0042】本発明に用いるインクの液媒体としては、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を挙げることができ、特に好適なものは、水と水溶性有機溶剤との混合

効果と有する水溶性は、アルコール類の含有率を調整することにより、エーテル類を含有するものである。

【0043】本発明に係るインクに使用可能な水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール等のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、アセトンアルコール等のケトン、ケトアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、1、2、6-ヘキサントリオール、ポリエチレングリコール等のアルキレングリコール類；グリセリン類；(ジ)エチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノ(またはジ)メチル(またはエチル)エーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類；スルホラン、*n*-メチル-2-ピロリドン、1、3-ジチメル-2-イミダゾリジノン等が挙げられ、これらの1種以上が使用される。

【0044】本発明に係るインクは、上記の材料を用いて、更に必要に応じて界面活性剤等を添加して、前記所定の表面張力に調整される。

【0045】界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ソルビタンモノオレート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；グリセリルモノステアレート、グリセリルモノオレート等のグリセリン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミド類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル類、アセチレングリコール、アセチレンアルコール、フッ素系界面活性剤等の非イオン性界面活性剤が挙げられ、これら以外にも、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルフォコハク酸塩類等の陰イオン性界面活性剤、塩化ベンザルコニウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライドの4級アンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤を挙げることができるが、もちろんこれらには限定されない。上記の中で特に好ましいものとしては、アセチレングリコール及びアセチレンアルコールが挙げられる。

【0046】上記のアセチレングリコール、アセチレンアルコールを含有するインクの例としては、特開昭63-139964号公報に記載のインクが挙げられるが、

好適な表面張力の範囲とは一部異なる。このように本発明においては、特有の構成を有する記録媒体に、特定の範囲の表面張力を有するインクを用いて記録を実施することにより、従来、達成できなかったベタ均一性に優れ、境界染みの発生を抑え、高品位な表面光沢性画像の形成を可能とした。

【0047】本発明で使用するインクジェット記録方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である記録媒体にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよいが、特に、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【0048】本発明のインクジェット記録方法に好適な一例のインクジェット記録装置を以下に説明する。その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。

【0049】ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等を、発熱記録に用いられる発熱ヘッド15(図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20よりなっている。

【0050】インク21は吐出オリフィス(微細孔)22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

【0051】今、電極17-1、17-2に電気信号公報が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、記録シート25に向かって飛翔する。図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作されている。

【0052】尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断図である。

【0053】図4に、かかるヘッドを、組み込んだインクジェット記録装置の1例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドに



より記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

【0054】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0055】51は記録媒体を挿入する為の給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を介して排紙される。

【0056】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の突出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0057】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

【0058】上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為の記録領域を移動する間に所定の間隔で

記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0059】既に述べたように、本発明は、特に、表面光沢に優れる記録画像をインクジェット記録方式を用いて形成するにあたり、記録の高速化、高密度化、カラー化に伴って発生する、ベタ部の濃淡ムラ、境界にじみの問題を解決することを主目的としている。従って、低速あるいは低密度の記録においては、このような問題はさほど顕著ではない。本発明が効果的であるインクジェット記録方法は、少なくとも3KHz以上、好ましくは5KHz～20KHzの範囲の駆動周波数で各色インクの小滴を記録ヘッドのオリフィスから吐出させて記録を行うカラーインクジェット記録方法であり、少なくとも各色のインクを吐出するオリフィスを1色当たり2つ以上有し、略同時に同色のインク滴を2滴以上吐出可能なインクジェット記録装置を用いた記録方法であって、更に、各色のインク単色の最大記録密度が $6\text{nl/mm}^2$ 以上、好ましくは $7\text{nl/mm}^2 \sim 20\text{nl/mm}^2$ の範囲であるインクジェット記録方法である。

【0060】尚、本発明で言う最大記録密度とは、その記録システムを用いた場合の単位面積当たりに付着させる単色インク滴の最大のドット数に、吐出されるインク滴の体積をかけ合わせたものである。

【0061】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0062】（記録媒体1～3の調製）原料バルブとしてLBKP90部、NBKP10部を混合し、叩解した後、カオリン（土屋カオリン製）10部、アルケニル無水コハク酸0.1部、カチオン化でんぷん0.2部を配合して、常法により坪量 $72\text{g/m}^2$ 、ステキトサイズ度10秒の記録原紙を抄造した。下記組成の被覆層形成用塗工液（1）をワイヤーバーを用いて、原紙上に乾燥塗工量で $10\text{g/m}^2$ となるように塗布した後、 $100^\circ\text{C}$ にて5分間乾燥し、下塗り層を形成した後、下記組成のキヤスト層形成用塗工液（2）をワイヤーバーを用いて、乾燥塗工量で $5\text{g/m}^2$ の割合で塗布し、被膜が湿潤状態にあるうちに $120^\circ\text{C}$ に加熱したステンレスロールに圧着して乾燥し、本発明で使用する記録媒体を調製した。

【0063】

#### 塗工液（1）組成

##### 媒体1

・シリカ（商品名：サイリシア440、富士シリシア製）	100部
・ポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ製）	15部
・ポリアリルアミン塩酸塩（商品名：PAAHC1-3L 日東紡製）	10部
・水	875部

##### 媒体2

・塩基性炭酸マグネシウム（徳山曹達製）	100部
・ポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ製）	15部
・モノアリルアミン/ジメチルアミン塩酸塩の共重合体 （商品名：PAA-D11-HC1、日東紡製）	10部
・水	975部
媒体3	
・シリカ（商品名：ミズカシルP-78D、水沢化学製）	100部
・ポリビニルアルコール（商品名：PVA-117、クラレ製）	15部
・ポリアリルアミン（商品名：PAA-10C、日東紡製）	10部
・水	975部

## 【0064】

## 塗工液（2）組成

## 媒体1

・低密度ポリエチレン樹脂 （商品名：ケミパールM-200、三井石油化学製）	50部
・アイオノマー樹脂 （商品名：ケミパールSA-100、三井石油化学製）	7部
・アルミナゾル（商品名：520、日産化学製）	（固形分）50部
・ステアリン酸カルシウム	3部
・水	490部

## 媒体2

・エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂 （商品名：フローバックQ16079N、製鉄化学製）	50部
・アルミナゾル（商品名：520、日産化学製）	（固形分）50部
・カルボキシメチルセルロース （商品名：メトロース60SH、信越化学製）	25部
・ステアリン酸カルシウム	5部
・水	475部

## 媒体3

・ポリアミド樹脂 （商品名：トーインサーモタックSK-1、東京インキ製）	50部
・スチレン-ブタジエンゴム （商品名：JSR6619、日本合成ゴム製）	15部
・アルミナゾル（商品名：520、日産化学製）	（固形分）50部
・ステアリン酸鉛	3部
・水	482部

（媒体4、5の調製）下記の組成の塗工液を、原紙上に  
アプリケーターにて乾燥固形分にて10g/m<sup>2</sup>となる  
ように塗布し、次いで、ギ酸カルシウムの10%水溶液  
で処理し、塗膜が湿潤状態にある間に、100℃に加熱

したステンレスロールに圧着し、乾燥して、表面に鏡面  
光沢を有する、本発明で使用する記録媒体4、5を得  
た。

## 【0065】

## （塗工液組成）

## 媒体4

・微粉シリカ（商品名：ミズカシルP-78D、水沢化学製）	60部
・ポリビニルアルコール（商品名：PVA117、クラレ製）	10部
・スチレン-ブタジエンラテックス（住友ノーガタック製）	10部
・ポリアリルアミン（商品名：PAA-10C、日東紡績製）	20部
・水	900部

## 媒体5

媒体4の微粉シリカを、シリカ（商品名：サイリシア4  
40、富士シリシア製）に変更したもの。

## 【0066】媒体6

媒体1と同様の方法で、下塗り層を形成後、上塗り層形  
成用塗料を塗布し、60℃にて20分間、従来公知の方

法で乾燥した後、80℃に加熱したスーパーカレンダーにて処理し、本発明で使用する記録媒体を調製した。

【0067】(比較用の媒体の調製)

媒体7

媒体1の塗工液(1)より、ボリアリルアミンを除いた以外は、媒体1と同様に調製した。

【0068】媒体8

媒体1の下塗り層のみを設けたもの。

(塗工液組成)

- ・ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217 クラレ製) 100部
- ・水 900部

上記の記録媒体に、下記組成の本発明及び比較用のインクを用いて、熱エネルギーによりインクを発泡させてインクを吐出させるインクジェット記録装置により下記条件でカラー記録を行った。記録に使用した記録媒体及びインクの組み合わせについては、表1に記載した。

【0071】インク組成

- ・染料 4部
- ・グリセリン 6部
- ・チオジグリコール 6部
- ・尿素 8部
- ・アセチレングリコール(商品名:サーフィノール104、日信化学製) x部
- ・水 76-x部

【0072】染料

Y: C. I. ダイレクトイエロー#86

M: C. I. アシッドレッド#23

C: C. I. ダイレクトブルー#199

Bk: C. I. フードブラック#2

インクA: x=0.3、表面張力=46 dyne/cm

インクB: x=1、表面張力=29 dyne/cm

インクC: x=3、表面張力=26 dyne/cm

インクD: x=10、表面張力=21 dyne/cm

インクE: x=1、表面張力=31 dyne/cm、アセチレングリコールに代えて、アセチレンアルコール

(商品名:サーフィノール61、日信化学製)を使用。

【0073】インクF: x=1.5、表面張力=33 dyne/cm、アセチレングリコールに代えて、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(商品名:ノイゲンEA-50、第一化学製)を使用。

【0074】インクG: アセチレングリコール X=0.4、表面張力=42 dyne/cm

インクH: アセチレングリコール X=0.6、表面張力=38 dyne/cm

【0075】記録条件

吐出周波数 : 5 KHz

吐出液滴の容量 : 50 pl

記録密度 : 360 DPI

単色の最大記録密度 : 10 nl/mm<sup>2</sup>

得られたカラープリントサンプルについて以下の項目に

【0069】媒体9

基材として、白色のポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名:メリネックス、ICI製)を用い、下記組成の塗工液を、乾燥塗工量が10 g/m<sup>2</sup>になるように、基材上に塗布し、100℃の温度で3分間乾燥して形成した。

【0070】

ついて評価を行った。

【0076】(評価項目)

(1)画像濃度

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物のブラック(Bk)の画像濃度を、それ以外の場合にはマクベス濃度計RD-918を用いて評価した。

【0077】(2)画像ムラは、下記の2項目について評価した。

(i)ベタ均一性

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物のブラック、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーン、ブルーそれぞれのベタ印字部において、濃淡ムラが認められないものを○、印字物と眼とを25 cm離れた距離からの目視でも濃淡ムラが確認できるものを×とした。ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの単色インクの印字部では確認できないが、2つの単色インクの混合色であるレッド、グリーン、ブルー部において濃淡ムラが認められるものを△とした。

(ii)境界滲み

上記の記録装置を用いてベタ印字した印字物の2つの単色インクの混合色である、レッド、グリーン、ブルーそれぞれが隣接するベタ印字部において、印字物と眼とを25 cm離れた距離からの目視にて鮮明に境界線を確認できるものを○、色混じりが起きて1つの線として認識できないものを×、その中位のものを△とした。

【0078】(3)表面光沢度

媒体の白地部の、JIS-Z-8741に基づく75度及び20度鏡面光沢度を、デジタル変角光沢計UGV-5D(スガ試験機製)を用いて測定した。

【0079】(4)耐水性

上記の記録装置を用いて印字した文字の上にスポイトで水を1滴たらして自然乾燥させ、目視にて評価した。画像の流れを生じないものを○とした。また、画像の流れを生じず、更に、文字の太りも発生しないものを◎とした。また、それ以外のレベルのものは×とした。

【0080】(5)総合評価

○:すべての評価結果が優れているか、それに準ずるもの。

△:Aと同等であるが、光沢度が劣るもの。

×:いずれかの評価結果の中で、光沢度以外に劣るものが1つ以上あるもの。 【0082】

【表1】

【0081】評価結果をまとめて、表1に示した。

表1 評価結果

内 容				評 価 結 果						
実施例	比較例	媒体	インク	画像濃度	ベタ均一性	境界にじみ	光沢度		耐水性	総合評価
							75°	20°		
	1	1	A	1.41	×	○	75%	28%	○	×
1		1	B	1.48	○	○			◎	○
2		1	C	1.46	○	△			◎	○
	2	1	D	1.40	○	×			○	×
3		1	E	1.45	○	○			○	○
4		1	F	1.42	○	○			○	○
	3	2	A	1.38	×	○	75%	27%	○	×
5		2	B	1.44	○	○			◎	○
6		2	C	1.44	○	△			◎	○
	4	2	D	1.37	○	×			○	×
	5	3	A	1.40	×	○			○	×
7		3	B	1.52	○	○	78%	30%	◎	○
8		3	C	1.51	○	△			◎	○
	6	3	D	1.46	○	×			○	×
	7	4	A	1.42	×	○			○	×
9		4	B	1.52	○	○	72%	25%	◎	○
10		4	C	1.51	○	○			◎	○
	8	4	D	1.46	○	×			○	×
11		5	B	1.48	○	○	73%	25%	◎	○
12		6	B	1.42	○	○	53%	15%	◎	△
	9	7	B	1.49	○	○	74%	24%	×	×
	10	8	B	1.58	○	○	2%	1%	◎	×
	11	9	B	1.50	×	○	79%	31%	×	×
	12	1	G	1.43	×	○	75%	28%	○	×
13		1	H	1.46	△	○			○	○
	13	2	G	1.37	×	○			○	×
14		2	H	1.42	△	○			○	○
	14	3	G	1.42	×	○			○	×
15		3	H	1.49	△	○	78%	30%	○	○
	15	4	G	1.44	×	○	72%	25%	○	×
16		4	H	1.49	△	○			○	○

【0083】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、光学濃度が高く、高品位で、高精細な画像の形成が可能であるばかりでなく、耐水性に優れた記録画像の形成が可能であり、更に、銀塩写真に匹敵する表面に高光沢を有する記録画像の形成が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

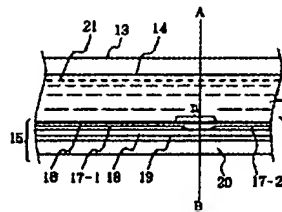
【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

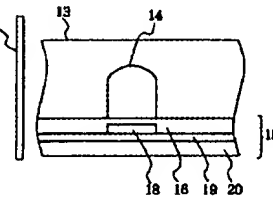
- 13 ヘッド
- 14 溝
- 15 発熱ヘッド
- 16 保護膜
- 17-1、17-2 電極
- 18 発熱抵抗体層
- 19 蓄熱層
- 20 基板
- 21 インク
- 22 オリフィス
- 23 メニスカス
- 24 記録小滴
- 25 記録シート
- 26 マルチ溝
- 27 ガラス板
- 28 発熱ヘッド

- |            |          |
|------------|----------|
| 51 給紙部     | 64 吐出回復部 |
| 52 紙送りローラ  | 65 記録ヘッド |
| 53 排紙ローラ   | 66 キャリッジ |
| 61 ワイピング部材 | 67 ガイド軸  |
| 62 キャップ    | 68 モータ   |
| 63 インク吸収体  | 69 ベルト   |

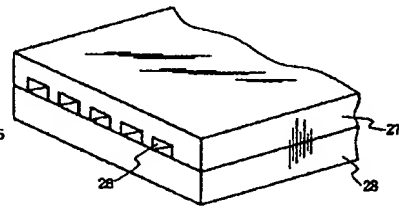
【図1】



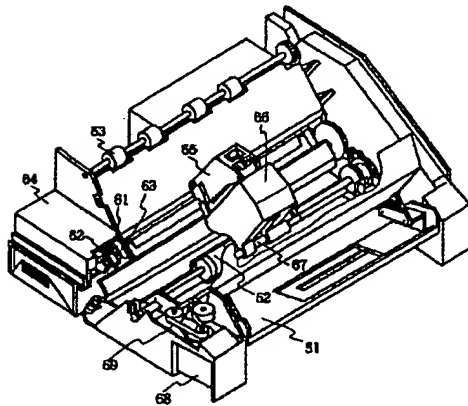
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 片山 正人  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

